Untersuchungen

über die

Diazoamidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JULIEN HOLM

aus **Stockholm** (Schweden).

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann

1889.

Untersuchungen

über die

Diazoamidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JULIEN HOLM

aus **Stockholm** (Schweden).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0145

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. Goldschmidt

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde vom November 1887 bis zum Juni 1888 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Hrn. Prof. Dr. **Heinrich Goldschmidt** in **Zürich**

meinen wärmsten Dank für den so erfolgreichen Beistand auszusprechen, den er mir im Verlaufe der Arbeit in reichstem Masse zu Theil werden liess.

Ein Theil dieser Arbeit wurde in den Berliner Berichten XXI 2016 publicirt.

Da von solchen Diazoamidokörpern, welche durch Combination von Diazokörpern mit primären Alkoholbasen entstehen, nur ein einziger bekannt ist, nämlich das von *Bœyer* und *Jæger* (Berliner Berichte VIII 150) beschriebene Diazobenzolaethylamin, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor *H. Goldschmidt* die Darstellung derartiger Verbindungen unternommen. Ich habe zuerst die Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf Aethylamin untersucht. Ich glaubte zu einer Verbindung

$$C_2H_5N{=}N{-}NHC_6H_4CH_3$$

oder

$$C_2H_5NH{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}CH_3$$

zu gelangen, aber anstatt dessen bin ich zu einem Körper von der Formel

$$C_2H_5{-}N\begin{matrix}N{=}NC_6H_4\,,\,CH_3\\ N{=}NC_6H_4CH_3\end{matrix}$$

gekommen, der als ein Dis-p-Diazotoluolaethylamin zu bezeichnen wäre.

Ich habe weiter einige Diazoamidokörper mit einem Benzylrest und einem aromatischen Rest dargestellt, indem ich auf Benzylamin Diazochloride einwirken liess. Hierbei entstanden keine Dis-Diazaamidoverbindungen, sondern normale Diazoamidokörper.

Bekanntlich zeigen viele gemischte Diazoamidokörper die Eigenthümlichkeit, sich bei der Spaltung nicht wie einheitliche Körper, sondern wie Gemenge zweier Isomeren — wie weiter unten angegeben wird — zu verhalten.

Die von Benzylamin derivirenden Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe Erscheinung. So verhält sich das aus Diazobenzolchlorid und Benzylamin gewonnene Derivat bei der Spaltung mit Säuren wie eine Mischung von zwei Körpern:

$$C_6H_5N{=}N{-}NHCH_2C_6H_5$$

und

$$C_6H_5NH{-}N{=}N{-}CH_2C_6H_5$$

Durch eine neue Methode, die bei diesen Verbindungen zum ersten Male angewandt wurde, gelingt es aber, die Constitution derartiger zweifelhafter Verbindungen genau zu ergründen.

Ich habe diese Methode ferner auf die rein aromatischen Diazoverbindungen, wie das schon lange bekannte Diazoamidobenzoltoluol, anzuwenden versucht.

Aethylamin und p-Diazotoluolchlorid.

Wie bekannt, ist das einzige Glied der Reihe der Einwirkungsprodukte von Diazochloriden auf Amine der Methylamin-Reihe, nämlich das Diazobenzoläthylamin von *Bœyer* und *Jæger*, ein Oel. Ich versuchte desshalb zuerst durch Anwendung von kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe zu festen Produkten zu gelangen. Ich bereitete mir daher aus Oenanthaldoxim nach der Methode von Hrn. Prof. *H. Goldschmidt* durch Reduktion mit Essigsäure und Natriumamalgam ($2^1/_2\,\%$) ein grosses Quantum von Heptylamin $C_7H_{15}NH_2$ und liess auf diese Base p-Diazotoluolchlorid einwirken. Das Condensationsprodukt war aber auch hier öliger Natur und nicht zu reinigen; die Analysen gaben immer einen viel zu geringen Stickstoffgehalt.

Darauf untersuchte ich, wie sich Aethylamin gegen p-Diazotoluolchlorid verhält. Zu einer wässerigen Lösung von Aethylamin (2 Mol.) gab ich nach und nach eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid

(1 Mol.). Anfänglich schied sich ein Oel aus, das aber, als die ganze Menge des Diazochlorids zugefügt war, zu einer dicken Krystallmasse erstarrte. Die Flüssigkeit besass immer starken Aethylamingeruch. Die Krystalle wurden ihr mittelst Aether entzogen, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Masse wurde scharf abgepresst und mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So wurden hellgelbe, durchsichtige Nädelchen erhalten. Die neue Verbindung schmilzt bei 121° unter heftiger Gasentwicklung, löst sich leicht in Aether, Benzol, schwerer in kaltem Ligroin und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Ligroin. Von verdünnten Säuren wird sie nicht so leicht angegriffen, wie die auf analogem Wege erhaltenen, später zu beschreibenden Benzylamin-Derivate. Erst beim Kochen löst sie sich darin unter Stickstoffentwicklung.

Die Analysen, die ich mit Präparaten von drei verschiedenen Darstellungen ausführte, stimmten nicht auf die Formel $C_2H_5NH—N=NC_6H_4CH_3$, die der Verbindung von *Bæyer* nachgebildet ist, sondern auf die Formel $C_{16}H_{19}N_5$.

I. 0,1504 gr. gaben 0,3756 gr. Kohlensäure und 0,0936 gr. Wasser.

II. 0,1808 gr. gaben 0,4508 gr. Kohlensäure und 0,1158 gr. Wasser.

III. 0,1280 gr. gaben 30 ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm.

IV. 0,1022 gr. gaben 23.8 ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 714 mm.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{16}H_{19}N_5$	für $C_9H_{13}N_3$
C	68,10	68.00	—	—	68.32	66.26 pCt.
H	6,91	7.11	—	—	6.76	7.98 „
N	—	—	25.36	25.12	24.91	25.76 „

Eine Verbindung $C_{16}H_{19}N_5$ muss man sich aus Aethylamin und p-Diazotoluolchlorid in der Weise entstanden denken, dass zwei Moleküle des Diazochlorids auf drei Moleküle der Base eingewirkt haben.

$$3\,C_2H_5NH_2 + 2\,CH_3C_6H_4N = NCl =$$

$$2\,C_2H_5NH^2HCl + C_2H_5N\begin{matrix}N=NC_6H_4CH_3\\N=NC_6H_4CH_3\end{matrix}$$

Ich habe die Darstellung des Körpers darauf in der Weise vorgenommen, dass ich Aethylamin und Diazochlorid in dem dieser Gleichung entsprechenden Verhältnisse (3 Mol. Base auf 2 Mol. Diazochlorid) anwandte, und erzielte dabei sehr gute Ausbeuten. Die neue Verbindung ist der erste Repräsentant der Disdiazoamidoverbindungen und wäre als Dis-p-Diazotoluoläthylamin zu bezeichnen.

Ich habe das Verhalten des Dis-p-Diazotoluoläthylamins beim Kochen mit Säuren und zwar mit Schwefelsäure untersucht. Die Krystalle lösten sich unter Gasentwicklung nach und nach auf. Dann wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei p-Kresol überging. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht, wobei Aethylamingeruch auftrat. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ziemlich grosse Menge von p-Toluidin, das durch den Schmelzpunkt und Ueberführung in die Acetylverbindung (Schmelzp. 147°) identificirt wurde. Das Auftreten von p-Toluidin deutete darauf, dass bei der Zersetzung des Disdiazokörpers zunächst ein Diazotoluolrest abgespalten wird und intermediär das p-Diazotoluoläthylamin $C_7H_7—N=N—NHC_2H_5$ entsteht, das dann wie andere Diazoamidokörper in doppeltem Sinne zerfällt:

I. $$C_2H_5—N\begin{matrix}N=NC_6H_4CH_3\\N=NC_6H_4CH_3\end{matrix} + HOH =$$

$$N_2 + C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + C_2H_5NHN_2C_6H_4CH_3$$

II. a) $$C_2H_5NH—N=N—C_6H_4CH_3+HOH =$$

$$C_2H_5NH_2+N_2+C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

b) $$C_2H_5NH—N=N—C_6H_4CH_3+HOH =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NH^2\\CH_3\end{matrix} + C_2H_5OH+N_2$$

Die Annahme dieser Constitution des Körpers wird bewiesen durch die Versuche des Herrn *Victor Badl* über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Diazotoluolchlorid auf Methylamin. Er hat nämlich gefunden, dass hierbei Dis-p-Diazotoluolmethylamin

$$CH_3N\begin{matrix}N{=}NC_6H_4CH_3\\N{=}NC_6H_4CH_3\end{matrix}$$

und Dis-p-Diazobenzolmethylamin

$$CH_3{-}N\begin{matrix}N{=}N{-}C_6H_5\\N{=}N{-}C_6H_5\end{matrix}$$

entstehen.

Ebenso hat er aus Allylamin ähnlich constituirte Köper erhalten.

Einwirkung von Diazochloriden auf Benzylamin.

Diazobenzolchlorid auf Benzylamin.

Benzylamin (2 Moleküle) wurde in Wasser gelöst und hierzu unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molekül) gegossen. Hierbei schied sich ein gelbliches Oel aus, das nach kurzer Zeit zu einer compacten gelben Masse erstarrte. Diese wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die zurückbleibenden gelben Krystalle mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

So wurden blassgelbe, dünne, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt 72° erhalten, die der Analyse unterworfen wurden. Diese stimmte auf die Formel $C_{13}N_3H_{13}$.

I. 0,1216 gr. Substanz gaben 0,3296 gr. Kohlensäure und 0,0689 gr. Wasser.

II. 0,1418 gr. Substanz gaben 26,3 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 724,5 mm.

III. 0,1278 gr. Substanz gaben 23,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 723 mm.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{13}N_3$
C	73,92			73,93
H	6,35			6,16
N		20,44	20,25	19,91

Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Gegen Säuren ist er ebenso wie seine höheren Homologen sehr empfindlich. Mit verdünnter Salzsäure übergossen entwickelt er schon in der Kälte reichlich Stickstoff. Die Flüssigkeit färbt sich roth. Beim längeren Kochen der Verbindung mit Benzol zersetzt sie sich. Seiner Entstehung nach sollte der Körper Diazobenzolbenzylamin $C_6H_5N{=}NNHCH_2C_6H_5$ sein:

$$C_6H_5N = N{-}Cl + 2C_6H_5CH_2NH_2 = C_6H_5CH_2NH_2HCl + C_6H_5N_2{-}NHCH_2C_6H_5.$$

Nun hat es sich herausgestellt, dass solche Diazoamidoverbindungen, in denen die Gruppe N_2NH zwei verschiedene Reste verknüpft, nicht immer die Constitution besitzen, die ihnen nach ihrer Bildungsweise zukommen sollte. So reagirt z. B. der Körper, der aus p-Diazotoluolchlorid und Anilin erhalten wird, in vielen Fällen, als wäre er nicht Diazotoluolanilin $C_6H_5NH{-}N = NC_7H_7$, sondern Diazobenzoltoluidin $C_7H_7NHN = NC_6H_5$. So war es also von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ nicht Diazobenzolbenzylamin, sondern Diazobenzylanilin: $C_6H_5NHN_2CH_2C_6H_5$ sei. Nach meinen Untersuchungen, wie weiter unten mitgetheilt wird, kommt übrigens dieser Verbindung die Formel $C_6H_5N = N{-}NHCH_2C_6H_5$ zu.

Ich versuchte zuerst durch das Studium der Spaltung des Körpers $C_{13}H_{13}N_3$ mittelst Salzsäure diese Frage zu lösen.

Wenn auch neuerdings erst wieder die interessanten Untersuchungen von *Nölting* und *Binder* (Berliner Berichte XX, 3004) gezeigt haben, welche widersprechende Resultate man durch derartige Spaltungen von Diazoamidokörpern erhält, so war es doch in meinem Fall möglich, dass die Spaltung nur in einem Sinne verlief, da ja die beiden in der Verbindung enthaltenen Radicale Phenyl und Benzyl total verschiedener Natur sind. Der Versuch ergab aber,

dass sich die Verbindung ganz analog zu anderen gemischten Diazoamidokörpern, wie z. B. Diazobenzoltoluidin, verhielt. Wie dieser Körper bei der Spaltung mit Säuren Phenol, Kresol, Anilin und Toluidin gleichzeitig liefert, sich also hierbei wie ein Gemenge von Diazobenzoltoluidin und Diazotoluolanilin verhält, so reagirte auch die Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ (Schmelzp. 72^0) wie ein Gemenge von Diazobenzolbenzylamin und Diazobenzylanilin. Den Versuch habe ich, wie folgt, ausgeführt:

Der Körper wurde mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und die Mischung unter Rückfluss so lange gekocht, als noch Gasentwicklung zu beobachten war. Die schön roth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat wurde eine in Alkali lösliche Verbindung und eine unlösliche nachgewiesen. Erstere war Phenol, letztere Benzylchlorid. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde von etwas ausgeschiedenem Harze abfiltrirt und dann alkalisch gemacht. Hierbei veränderte sich die Farbe in hellgelb. In der Flüssigkeit konnte etwas Benzylamin und viel Anilin nachgewiesen werden. Was der Farbstoff war, welcher sich beim Versetzen mit Natronlauge in gelben Flocken abschied, die sich in Säuren wieder mit rother Farbe lösten, konnte ich nicht ermitteln, da er nur in geringen Mengen entstand und sich rasch zersetzte. Vielleicht war er nichts anders als Amidoazobenzol, vielleicht auch ein den Benzylrest enthaltender Amidoazokörper. Auffallend ist, dass bei der Zersetzung des weiter unten beschriebenen Condensationsproductes von p-Diazotoluolchlorid und Benzylamin keine Spur eines Farbstoffes beobachtet wurde. Da nun die Spaltung mittelst Salzsäure, wenn man von dem Farbstoff absieht, neben Stickstoff, Phenol, Benzylchlorid, Anilin und Benzylamin als Hauptproducte geliefert hat, so lässt sich durchaus kein sicherer Schluss auf die Constitution ziehen. Denn wenn der Körper Diazobenzolbenzylamin ist, so kann er, Umlagerungen ausgeschlossen, als Spaltungsproduct nur Phenol und Benzylamin geben, ist er aber Diazobenzylanilin, so sind nur Benzylchlorid und Anilin zu erwarten:

$$C_6H_5N{=}N-NHCH_2C_6H_5+HOH = N_2+C_6H_5OH+C_6H_5CH_2NH_2$$

$$C_6H_5CH_2N{=}N-NHC_6H_5+HCl = N_2+C_6H_5CH_2Cl+C_6H_5NH_2$$

Da die Spaltung nach beiden Richtungen hin verläuft, so muss jedenfalls unter dem Einfluss von Wasser und Salzsäure eine Umlagerung eintreten, wodurch ein Schluss auf die Constitution unmöglich wird.

p-Diazotoluolchlorid und Benzylamin.

Benzylamin (2 Moleküle) wurde in Wasser gelöst und hierzu unter Kühlung eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid (1 Molekül) gegossen. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbliches Oel ab, das zu einer compacten gelben Masse erstarrte, die mit Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben gelbliche Krystalle, die mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt wurden. Die neue Verbindung bildete schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 77^0, die sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht lösten. Bei längerem Kochen mit Benzol zersetzt sich diese Verbindung. Die Analyse stimmte auf ein p-Diazotoluolbenzylamin.

I. 0,2194 gr. Substanz gaben 0,6008 gr. Kohlensäure und 0,1356 gr. Wasser.

II. 0,0966 gr. Substanz gaben 16,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 17^0 und 719 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$
	I.	II.	
C	74,68		74,67 pCt.
H	6,86		6,66 „
N	—	18,95	18,67 „

Die Spaltung mit Salzsäure gab kein besseres Resultat, als das bei der vorigen Verbindung erzielte. Der Körper wurde mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und die Mischung so lange gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war; die Reactionsmasse wurde mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natron geschüttelt, dann wurde der Aether verdunstet, wobei eine Flüssigkeit hinterblieb, die nach Geruch und Siedepunkt sich als Benzylchlorid zu erkennen gab. Die alkalische

Flüssigkeit wurde angesäuert und ebenfalls mit Aether extrahirt, wobei p-Kresol in Lösung ging. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation liessen sich Toluidin und Benzylamin nachweisen. Ein Farbstoff hatte sich hier nicht gebildet. Beobachtet wurde noch, dass Benzylchlorid und Toluidin in weit grösserer Menge als Kresol und Benzylamin erhalten wurden. Die Verbindung scheint also zum grösseren Theil als Diazobenzyltoluidin, zum kleineren als Diazotoluolbenzylamin zu reagiren.

o-Diazotoluolchlorid und Benzylamin.

Sie reagiren ebenfalls leicht mit einander. Ich verfuhr wie vorhin: Benzylamin (2 Moleküle) wurde in Wasser gelöst, dazu wurde o-Diazotoluolchlorid hinzugefügt (1 Molekül). Es entstand ein dunkelgelbes Oel, das mit Aether aufgenommen wurde.

Während die Formel

$$O—C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N\end{cases}=N—NH—CH_2—C_6H_5$$

18,67 pCt. Stickstoff verlangt, wurden bei zwei Analysen 17,6 und 17,5 pCt. gefunden. Aus denselben ergab sich, dass das Oel unrein war.

I. 0,1088 gr. Substanz gaben 17,6 cc. feuchten Stickstoff bei 17^0 und 716 mm. Druck.

II. 0,1183 gr. Substanz gaben 18,8 cc. feuchten Stickstoff bei 15^0 und 714 mm. Druck.

Gefunden		Berechnet
I.	II.	
17,60 %	17,46 %	18,67

Von Salzsäure wird auch dieses Derivat schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

β-Diazonaphtalinchlorid und Benzylamin.

Es wurde Benzylamin (2 Moleküle) mit β-Diazonaphtalin (1 Molekül) zusammengebracht. Es entstand ein bräunlicher fester

Körper, der in Aether aufgenommen wurde. Nach mehrmaligem Auskrystallisiren aus Aether und Benzol wurden reine, gelbe Kryställchen erhalten vom Schmelzpunkt 110°. Der Körper löst sich in Ligroin und Alkohol. Die Analyse stimmte auf ein β-Diazonaphtalinbenzylamin

$$\beta\text{—}C_{10}H_7\text{—}N = N\text{—}NH\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5$$

0,0534 gr. Substanz gaben 8 ccm. Stickstoff bei 18° und 723 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3$
N	16,43	16,09 pCt.

Neue Methode zur Constitutionsbestimmung gemischter Diazoamidokörper.

Die oben mitgetheilten Spaltungsversuche der Diazoamidokörper, die vom Benzylamin deriviren, hatten zu keinem sicheren Resultat geführt. Bei allen Reactionen von Diazoamidoverbindungen, bei denen nicht Wasser, Alkohol, Säuren und ähnliche Verbindungen ausgeschlossen sind, ist eben eine Umlagerung möglich, die man sich so zu denken hat, dass z. B. die Elemente des Wassers sich an die doppelte Bindung der Diazogruppe anlagern. So wird es begreiflich, dass, um ein Beispiel anzuführen, Diazobenzol-p-Toluidin bald dieser Formel, bald der Formel des Isomeren $C_7H_7\text{—}N=N\text{—}NHC_6H_5$ entsprechend reagirt. Wird dieser Körper mit verdünnten Säuren gekocht, so bildet sich bekanntlich Phenol, p-Kresol, Anilin und p-Toluidin; das ist verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung von Säuren ein Additionsproduct:

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{—}N\text{—}N\text{—}N\text{—}C_7H_7 \\ H\quad OH\quad H \end{matrix}$$

entsteht. Ein solches vermag eben die vier oben genannten Spaltungsproducte zu liefern. Dass die Diazogruppe Wasser und ähnliche Moleküle anzulagern vermag, dafür spricht besonders folgendes:

Nach den Versuchen von *Japp* und *Klingemann* besteht zwischen den Wirkungen der Lösungen von Diazosalzen einerseits und der salpetrigen Säure anderseits eine vollständige Analogie. Schreibt man nun Diazobenzolchlorid in der gewöhnlichen Weise $C_6H_5—N—N—Cl$, so ist der Grund einer Analogie nicht zu ersehen. Nimmt man dagegen an, das Diazobenzolchlorid sei in wässeriger Lösung als

$$C_6H_5—NH—N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

enthalten, so tritt die Analogie hervor. Wie in der salpetrigen Säure, sind dann auch im Diazobenzolchlorid zwei Valenzen des Stickstoffs durch elektro-negative Reste OH und Cl gesättigt.

Eine solche Annahme über die Constitution wässeriger Lösungen von Diazosalzen erklärt auch die merkwürdige Beobachtung, dass gemischte Diazoamidoverbindungen stets identisch und nicht isomer sind, dass also aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Product erhalten wird, wie aus p-Diazotoluolchlorid und Anilin. Es kommen eben Diazobenzolchlorid und Diazotoluolchlorid in wässerigen Lösungen die Formeln

$$C_6H_5NH—N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad C_7H_7NH—N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

zu. Bei den Condensationen mit p-Toluidin resp. Anilin entsteht dann ein und derselbe Zwischenkörper, der durch Wasserabspaltung den Diazoamidokörper liefert:

$$C_6H_5NH—N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}+H_2NC_7H_7=HCl+C_6H_5NH—N(OH)—NHC_7H_7$$

$$C_7H_7NH—N\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}+H_2NC_6H_5=HCl+C_7H_7NH—N(OH)—NHC_6H_5$$

Diese Erklärung der Entstehung identischer Diazoamidokörper erscheint wohl noch einfacher, als die vor einigen Jahren von *Victor Meyer* gegebene (BB XIV, 2447). Wenn man daher die Constitution eines gemischten Diazoamidokörpers feststellen will, d. h.

wenn constatirt werden soll, an welches Radical die Imidgruppe, an welches die Diazogruppe gebunden ist, so muss man eine Reaction anwenden, die bei Ausschluss von Wasser, Alkohol, Säuren u. s. w. verläuft und die auch kein derartiges Nebenproduct, das zersetzend wirken könnte, liefert. Eine solche Reaction bietet die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidokörper. Ich habe diese zunächst auf die oben beschriebenen Benzylaminderivate angewandt.

Constitutionsbestimmung des Körpers $C_{13}H_{13}N_3$.

Die aus Diazobenzolchlorid und Benzylamin erhaltene Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ vom Schmelzpunkt 72^0 wurde in Benzol gelöst und hierzu Phenylisocyanat (1 Molekül auf 1 Molekül des Diazoamidokörpers) zugefügt.

Die Mischung wurde einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Benzol im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, die dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden schneeweisse, lange, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 119^0 erhalten, während in der Mutterlauge eine sehr geringe Menge von Carbanilid nachgewiesen werden konnte. Die Entstehung des letzteren zu erklären, bot Anfangs Schwierigkeiten. Es zeigte sich aber später, dass derartige Diazoamidokörper schon beim Erwärmen mit Benzol eine geringe Zersetzung erleiden. Etwas Anilin, das sich gebildet hat, gibt natürlich mit dem Cyanat Diphenylharnstoff.

Der Analyse zufolge war die neue bei 119^0 schmelzende Verbindung, die sich als völlig einheitlich erwies, durch Addition von 1 Molekül Phenylisocyanat und 1 Molekül Diazoamidokörper entstanden.

I. 0,1841 gr. gaben 0,4898 gr. Kohlensäure und 0,092 gr. Wasser.

II. 0,1146 gr. gaben 17,5 ccm. feuchten Stickstoff bei 14^0 und 726 mm.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
C	72,56	—	72,73 pCt.
H	5,55	—	5,45 ,,
N	—	17,15	16,97 ,,

Der Körper hatte sich jedenfalls durch Einwirkung des Phenylcyanats auf den Imidwasserstoff des Diazoamidokörpers gebildet. Kommt letzterem die Formel eines Diazobenzolbenzylamins zu, so ist die neue Verbindung Diazobenzolbenzylphenylharnstoff.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} N_2C_6H_5 \\ | \\ NHCH_2{-}C_6H_5 \end{array} + C_6H_5NCO = CO\begin{array}{l} \diagup N\begin{array}{l} \diagup N{=}NC_6H_5 \\ \diagdown CH_2{-}C_6H_5 \end{array} \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{array}$$

Ist hingegen der Diazoamidokörper Diazobenzylanilin, so muss durch Phenylcyanat Diazobenzyldiphenylharnstoff entstehen:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} N_2CH_2{-}C_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_3 \end{array} + C_6H_5NCO = CO\begin{array}{l} \diagup N\begin{array}{l} \diagup N{=}NCH_2{-}C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{array}$$

Eine Umlagerung hier ist so gut wie ausgeschlossen, da weder Wasser noch Säuren während des Processes auf die Reactionsmasse wirken können.

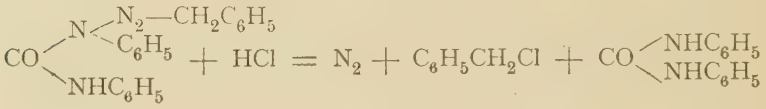
Es kann also dem resultirenden Harnstoff nur die eine oder die andere Formel zukommen. Ob nun dem Harnstoff die Formel (I) zukommt oder die Formel (II), muss sich durch die Spaltung derselben mit Säuren erkennen lassen. Hierbei ist eine Umlagerung nicht mehr möglich, da ja an die Stelle des Imidwasserstoffes die Gruppe $CO{-}NHC_6H_5$ getreten ist.

Kommt ihm die Formel (I) zu, so wird er sich beim Kochen mit Salzsäure nach folgendem Schema zersetzen:

$$CO\begin{array}{l} \diagup N\begin{array}{l} \diagup N_2{-}C_6H_5 \\ \diagdown CH_2{-}C_6H_5 \end{array} \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{array} + HOH = N_2 + C_6H_5OH + CO\begin{array}{l} \diagup NHCH_2{-}C_6H_5 \\ \diagdown NH{-}C_6H_5 \end{array}$$

Die Spaltungsproducte müssen demnach Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff sein.

Unter Annahme von Formel (II) muss durch Kochen mit Salzsäure folgende Zersetzung erfolgen:



Die Spaltungsproducte sind demnach Stickstoff, Benzylchlorid und Diphenylharnstoff.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das bei 119° schmelzende Product mit mässig verdünnter Salzsäure so lange gekocht wurde, bis alles gelöst war. Die Lösung hatte eine intensiv rothe Färbung angenommen. Sie wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging Phenol und etwas Benzylchlorid über.

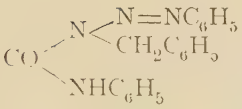
Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde heiss filtrit, wobei ein Harz zurückblieb. Die Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner, weisser Kryställchen ab. Diese waren nach mehrmaligem Waschen mit Wasser völlig rein und zeigten den Schmelzpunkt 167°. Nun ist aber der Schmelzpunkt des Benzylphenylharnstoffs zu 168° angegeben (Berliner Berichte V 93). Dass wirklich dieser Körper vorlag, bestätigte die Analyse.

0,1026 gr. gaben 11,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm. Druck.

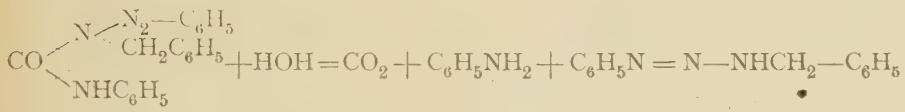
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12,63	12,39 pCt.

In der Mutterlauge, aus der sich die Krystalle ausgeschieden hatten, liessen sich beim alkalisch machen Basen nachweisen.

Dieses Resultat der Zersetzung lässt sich folgendermassen interpretiren: Ein Theil der Moleküle zerfällt im Sinne der oben gegebenen Gleichung. Es entsteht Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff. Das Auftreten letzteren Körpers beweist unzweifelhaft, dass dem Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf den Diazoamidokörper die Formel des Diazobenzolbenzylphenylharnstoffs:



zukommt. Damit ist für den Diazoamidokörper selbst die Formel $C_6H_5N=N-NHCH_2-C_6H_5$ bewiesen, d. h. er ist Diazobenzolbenzylamin. Dass bei der Zersetzung Benzylchlorid auftritt, erklärte ich mir zuerst so, indem ich annahm, dass Diazoharnstoffe sich durch Einwirkung von Säuren, theilweise in den ihnen zu Grunde liegenden Diazoamidokörper, Anilin und Kohlensäure zersetzen, nach der Gleichung:



Dieser Diazoamidokörper zersetzt sich mit Säuren, wie oben gezeigt wurde, nach zwei Richtungen: einerseits entsteht Anilin und Benzylchlorid, anderseits Benzylamin und Phenol.

Eine spätere, von *H. Goldschmidt* und *Malinari* gemachte Beobachtung, bestätigte die Annahme, dass bei der Zersetzung mit Säuren die Diazoamidokörper intermediär regenerirt werden. Es zeigte sich nämlich, dass bei der Spaltung aller Diazoharnstoffe stets, bald stärker, bald schwächer, der Geruch nach Carbanil auftrat. Daraus folgt, dass ein Theil der Moleküle die folgende Zersetzung erleiden:

Das Carbanil wird zum Theil entweichen, zum Theil durch die Säure im Sinne folgender Gleichung verändert werden:

$$CONC_6H_5+HOH+HCl=CO_2+C_6H_5NH_2,\ HCl$$

Es ist auch Gelegenheit geboten, dass beim Kochen unter Rückfluss das Carbanil mit dem im Kühler condensirten Wasser Diphenylharnstoff liefert:

$$2CONC_6H_5 + HOH = CO_2 + CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

Indessen konnte ich das Auftreten dieses Körpers, der bei der Spaltung rein aromatischer Diazoharnstoffe durch Kochen mit Säuren unter Rückfluss in ziemlichen Mengen gebildet wird, nicht beobachten. Vermuthlich erfolgt die Entstehung von Carbanil bei der Zerlegung der vom Benzylamin derivirenden Diazoharnstoffe in geringerer Menge.

Constitutionsbestimmung des Körpers $C_{14}H_{15}N_3$.

Die aus p-Diazotoluol und Benzylamin erhaltene Verbindung $C_{14}H_{15}N_3$ vom Schmelzpunkt 77° wurde in Benzol gelöst und mit Phenylcyanat zusammengebracht (1 Molekül für 1 Molekül des Diazoamidokörpers).

Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurden. Diese weissen Nädelchen hatten einen Schmelzpunkt von 115—116°, während in der Lösung nur äusserst geringe Spuren eines bei 200° schmelzenden Körpers gefunden wurden, der möglicherweise p-Tolylphenylharnstoff war (Schmelzp. 211°). Die Analyse des bei 115—116° schmelzenden Körpers stimmte auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O$.

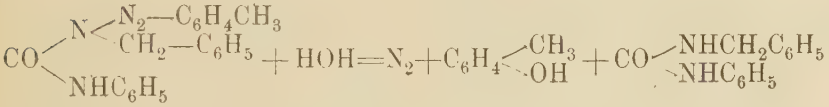
0,1312 gr. gaben 19,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 711 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16,42	16,26 pCt.

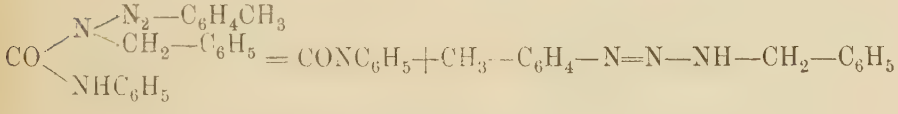
Die Zersetzung wurde mit Salzsäure vorgenommen. Es wurde gekocht, bis Alles sich löste. Hier trat aber keine Färbung ein. Die Lösung wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei p-Kresol und etwas Benzylchlorid übergingen. Aus der zurückbleibenden Lösung schieden sich die charakteristischen Kryställchen von Benzylphenylharnstoff aus, die auch den Schmelzpunkt 167° besassen. In der Mutterlauge waren auch hier Anilin, von der Zersetzung des

abgespaltenen Carbanils herrührend, Toluidin und Benzylamin enthalten.

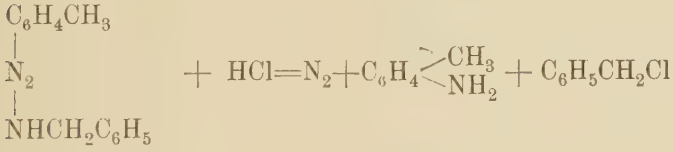
Die Zersetzung ist nach zwei Richtungen verlaufen.



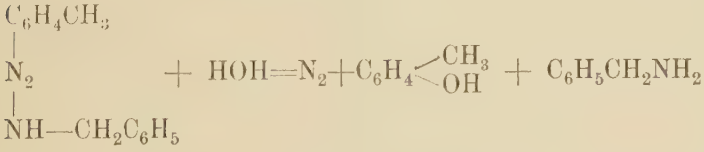
und wie bei dem ersten Körper:



Das Carbanil bildet Kohlensäure und Anilin. Der Diazoamidokörper zerfällt aber einerseits in Benzylchlorid und Toluidin:

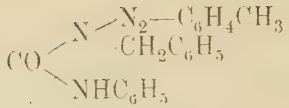


anderseits in p-Kresol und Benzylamin:



Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Condensationsproduct von p-Diazotoluolchlorid und Benzylamin das p-Diazotoluolbenzylamin ist:

Das Einwirkungsproduct von Phenylisocyanat auf dasselbe ist der p-Diazotoluolbenzylphenylharnstoff:



Durch diese beiden Constitutionsbestimmungen ist genügend nachgewiesen, dass die Bildung der Diazoamidokörper aus Benzylamin und Diazochloriden ganz normal verläuft. Der Diazorest ersetzt ein Amidowasserstoffatom des Benzylamins. Es ist also die Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$ (Schmelzp. 72^0) Diazobenzolbenzylamin,

$$C_6H_5—N=N—NHCH_2C_6H_5,$$

die Verbindung $C_{14}H_{15}N_3$ (Schmelzp. 77^0) aus p-Diazotoluolchlorid, p-Diazotoluolbenzylamin,

$$p\text{-}CH_3C_6H_4—N=N—NHCH_2C_6H_5,$$

das ölige Product aus o-Diazotoluolchlorid o-Diazotoluolbenzylamin

$$o\text{-}CH_3C_6H_4N=N—NHCH_2C_6H_5,$$

und der Körper $C_{17}H_{15}N_3$ (Schmelzp. 110^0) aus β-Diazonaphtalinchlorid β-Diazonaphtalinbenzylamin,

$$\beta\ C_{10}H_7N=N—NHCH_2C_6H_5.$$

Weitere Versuche haben ergeben, dass auch die Homologen des Benzylamins in analoger Weise mit Diazochloriden reagiren, so gibt z. B. nach Versuchen von *August Gessner* das Cumylamin oder p-Isopropylbenzylamin mit Diazobenzolchlorid und p-Diazotoluolchlorid, Körper von den Formeln:

$$C_3H_7—C_6H_4..CH_2.NH—N_2—C_6H_5$$

und

$$C_3H_7.C_6H_4CH_2NH—N_2—C_7H_7.$$

Constitutionsbestimmung von Diazoamidobenzoltoluol.

Die Resultate, welche die neue Methode bei der Aufklärung der Constitution der vom Benzylamin abgeleiteten Diazoamidokörper geliefert hat, liessen es als möglich erscheinen, auch die Constitution der rein aromatischen gemischten Diazokörper aufzuklären.

Ich untersuchte zu dem Zwecke das Verhalten des Diazoamidobenzoltoluols vom Schmelzp. 85° gegen Phenylcyanat. Der Körper wurde nach der Vorschrift von *Nölting* und *Binder* (Berliner Berichte XX 3004) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Toluidin bei Gegenwart von Natrium-Acetat dargestellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin wurde er gereinigt. Diazoamidobenzoltoluol (1 Molekül) wurde bei Wasserbadtemperatur mit Phenylcyanat (1 Molekül) vermengt. Dabei schied sich ein gelblicher Niederschlag aus; derselbe schmolz Anfangs bei 115°, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol, wobei eine grosse Menge Substanz verharzte, wurde der Schmelzpunkt auf 124° gebracht. Die neue Verbindung musste, da sie durch Vereinigung gleicher Moleküle von Diazoamidobenzoltoluol mit Phenylcyanat entstanden war, die Formel $C_{20}H_{18}N_4O$ besitzen.

Die Analysen, die mit Präparaten von 2 verschiedenen Darstellungen unternommen waren, zeigten aber, dass die Verbindung nicht völlig rein war, denn der Stickstoffgehalt wurde immer etwas niedrig gefunden.

I. 0,1390 gr. Substanz gaben 20,6 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 731 mm. Druck.

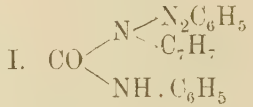
II. 0,1146 gr. Substanz gaben 16,9 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 732 mm. Druck.

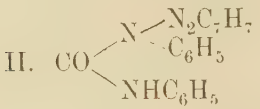
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
I.	16,52	16,97
II.	16,54	

Die neue Verbindung, die ein Diazoharnstoff sein muss, ist entschieden viel zersetzlicher, als die oben beschriebenen Diazoharnstoffe. Während diese aus Alkohol umkrystallisirt werden können, wird sie beim Erwärmen mit Alkohol total zersetzt. Auch von Säuren wird sie rascher angegriffen.

Je nachdem, ob dem Diazoamidobenzoltoluol die Formel $C_6H_5—N_2—NHC_7H_7$ oder $C_7H_7—N_2—NHC_6H_5$ zukommt, wird

die Constitution des neuen Harnstoffes durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:





Um dies aufzuklären, wurde die Spaltung des Diazoharnstoffes unternommen; ist Formel (I) richtig, so musste Phenyl-p-Tolylharnstoff entstehen, gilt hingegen Formel (II), Diphenylharnstoff. Die Spaltung wurde in verschiedener Weise vorgenommen; mit Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol.

Spaltung mit Salzsäure.

Der Diazoharnstoff wurde so lange mit verdünnter Salzsäure mit Rückflusskühler gekocht, als noch Gas-Entwicklung stattfand, dann wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei Phenol überging. Der Rückstand im Kolben, in dem viel feste Substanz enthalten war, wurde abfiltrirt. Im Filtrat wurde p-Toluidin und Anilin nachgewiesen. Das feste Reactionsproduct wurde aus Alkohol auskrystallisirt; so wurden weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 211°, dem des p-Tolylphenylharnstoffes entsprechend, erhalten. Die Analysen aber, die mit Producten zweier verschiedenen Darstellungen gemacht wurden, ergaben einen viel höheren Stickstoffgehalt, als diesem Körper zukommt. Dieses sprach dafür, dass kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von p-Tolylphenylharnstoff und Diphenylharnstoff vorlag.

I. 0,1028 gr. Substanz gaben 12,0 cc. Stickstoff bei 19° und 731 mm. Druck.

II. 0,1520 gr. Substanz gaben 17,6 cc. Stickstoff bei 18° und 730 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
I.	12,89		
II.	12,83	13,20	12,38

Die bei der Wasserdampfdestillation übergegangenen Phenole erwiesen sich als eine Mischung von Phenol und Kresol.

Während bei der Spaltung der vom Benzylamin derivirenden Harnstoffe ein Resultat erhalten worden war, das die einheitliche Natur der ihnen zu Grunde liegenden Diazoamidokörper bestätigte, war das Ergebniss dieser Versuche ein anderes, da gleichzeitig p-Tolylphenylharnstoff und Diphenylharnstoff entstanden. So war der Schluss nicht ungerechtfertigt, dass ein Gemenge von zwei Diazoharnstoffen von der Formel I und II vorlag. Dann war aber auch für das Diazoamidobenzoltoluol anzunehmen, dass es entweder ein Gemenge zweier Isomeren war, oder aber, dass der Imidwasserstoff in demselben nicht an ein bestimmtes Stickstoffatom gebunden ist, sondern seinen Platz zwischen zwei Stickstoffatomen fortwährend wechselt in dem Sinne, wie *Laar* (Berliner Berichte XVIII 648) bei den sogenannten tautomeren Verbindungen annimmt.

Spaltung mit Schwefelsäure.

Die Spaltung mit Schwefelsäure ergab kein besseres Resultat als das mit Salzsäure. Die hierbei entstandenen Phenole waren nicht einheitlich, sondern ein Gemenge, wie dies aus dem incontanten Siedepunkt und dem viel zu niedrigen Schmelzpunkt hervorging. Das feste Zersetzungsproduct besass den Schmelzpunkt 205°. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde eine bei 211° schmelzende Fraction, die die Zusammensetzung des reinen p-Tolylphenylharnstoffes besass, erhalten.

0,2608 gr. Substanz gaben 29,5 cc. feuchten Stickstoff bei 18° und 726 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet
12,46	12,39

Eine niedriger schmelzende Partie (Schmelzpunkt 208°) erwies sich als ziemlich reiner p-Tolylphenylharnstoff.

0,1537 gr. Substanz gaben 17,7 cc. feuchten Stickstoff bei 19° und 725 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet
12,61	12,39

Dass aber Diphenylharnstoff ebenfalls entstanden war, ging daraus hervor, dass beim Umkrystallisiren auch höher schmelzende Krystalle (Schmelzpunkt 213°) erhalten wurden, was für eine Beimengung von Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 235°) spricht.

Spaltung mit Alkohol.

Als der Diazoharnstoff mit absolutem Alkohol gekocht wurde, fand nun Dunkelfärbung und Gasentwicklung statt. Die Flüssigkeit besass Aldehydgeruch. Die Reactionsmasse wurde zur Hälfte destillirt, darauf schieden sich Krystalle aus, die sich als p-Tolylphenylharnstoff zu erkennen gaben. Sie besassen den Schmelzpunkt 211°.

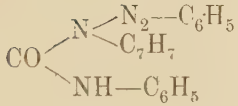
0,1842 gr. Substanz gaben 20,8 cc. feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm. Druck.

Gefunden	Berechnet
12,42	12,39

Das Vorhandensein von Diphenylharnstoff konnte nicht nachgewiesen werden, sonst waren noch Anilin und Toluidin entstanden.

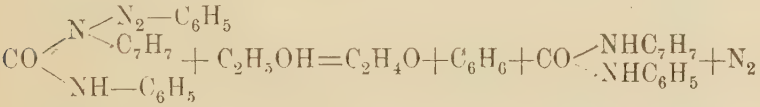
Im Destillat war ein aromatischer Kohlenwasserstoff; ob derselbe Benzol oder Toluol oder ein Gemenge war, konnte nicht entschieden werden, da der Versuch mit zu geringen Mengen vorgenommen wurde.

Dass bei der Alkoholspaltung nur p-Tolylphenylharnstoff entstanden war, gewährt einen Einblick in die Constitution des Diazoharnstoffes, derselbe muss Diazobenzol-p-Tolylphenylharnstoff;



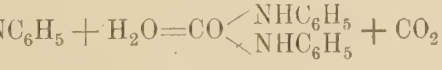
sein.

Die Zersetzung durch Alkohol muss, von Nebenreactionen, die ebenfalls eine intermediäre Regeneration des Diazoamidobenzoltoluols zur Folge hatten, abgesehen, nach folgender Gleichung verlaufen:



Wie erklärt sich aber das Auftreten von zwei Harnstoffen bei der Spaltung des Diazoharnstoffes mit Säuren? Die Beantwortung dieser Frage ist nach Abschluss meiner Arbeit von *H. Goldschmidt* und *E. Molinari* gegeben worden (Berliner Berichte XXI, 2557).

Dieselben fanden, dass bei der Zerlegung von Diazoharnstoffen durch Säuren neben der Diazospaltung stets noch die sogenannte Cyanatspaltung verläuft, durch welche der Diazoharnstoff in seine beiden Componenten, die Diazoamidoverbindung und Phenylcyanat zerlegt wird. Erstere zerfällt natürlich in Berührung mit der Säure weiter. Das Phenylcyanat hingegen wird zum Theil von der Säure in CO_2 und Anilin zerlegt, zum Theil wird es mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Ist nun die ganze Operation mit Rückflusskühler vorgenommen worden, so reagirt das Cyanat mit dem in demselben condensirten Wasser nach der Gleichung:



Der so entstandene Diphenylharnstoff wird in den Kolben heruntergespült und so der Reactionsmasse beigemengt. Durch diese Reaction, die Professor *H. Goldschmidt* und *E. Molinari* in den einzelnen Phasen beobachten konnten, erklärte sich, wie so ich bei der Zerlegung des Diazoharnstoffes durch Säure neben p-Tolylphenylharnstoff immer Diphenylharnstoff fand,

Dass diese Erklärung richtig ist, ist von Prof. *H. Goldschmidt* und *E. Molinari* noch dadurch bewiesen worden, dass bei einer Zerlegung des Diazoharnstoffes, den sie in reinerem Zustande in Händen hatten, durch Schwefelsäure, bei welcher das entstandene Carbanil durch Wasserdampf entfernt wurde, sie einzig und allein p-Tolylphenylharnstoff als Reactionsproduct fanden.

Fasst man alle diese Versuche zusammen, so kommt man zu dem Resultate, dass die Phenylcyanat-Methode zur Constitutionsbestimmung gemischter Diazoamidokörper, auch für rein aromatische Diazoamidoverbindungen anwendbar ist.

Das von mir untersuchte Diazoamidobenzoltoluol ist darnach, in Uebereinstimmung mit den *Saraw'schen* Resultaten Diazobenzol-p-Toluidin (Berliner Berichte XIV, 2442).

Zusammenfassung.

I. Aethylamin und Diazotoluolchlorid geben Dis-p-Diazotoluoläthylamin:

$$C_2H_5N\begin{matrix}\diagup N{=}N{-}C_6H_4CH_3\\ \diagdown N{=}N{-}C_6H_4CH_3\end{matrix}$$

II. Benzylamin reagirt mit Diazochloriden unter Bildung von Monodiazoamidokörpern. Dargestellt wurden:

1) Diazobenzolbenzylamin:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NHCH_2C_6H_5.$$

2) p-Diazotoluolbenzylamin:

$$pCH_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}NHCH_2C_6H_5.$$

3) o-Diazotoluolbenzylamin:

$$oCH_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}NHCH_2{-}C_6H_5.$$

4) β-Diazonaphtalinbenzylamin:

$$\beta C_{10}H_7N{=}N{-}NHCH_2{-}C_6H_5.$$

III. Die Diazoamidokörper reagiren mit Phenylcyanat unter Bildung von Diazoharnstoffen; dargestellt wurden:

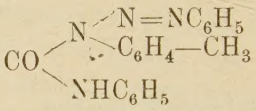
1) Diazobenzolbenzylphenylharnstoff:

$$CO\begin{matrix}\diagup N\begin{matrix}\diagup N{=}NC_6H_5\\ \diagdown CH_2C_6H_5\end{matrix}\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

2) Diazotoluolbenzylphenylharnstoff:

$$CO\begin{matrix}\diagup N\begin{matrix}\diagup N{=}NC_6H_4CH_3\\ \diagdown CH_2C_6H_5\end{matrix}\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

3) Diazobenzoltolylphenylharnstoff:



IV. Die Spaltung der Diazoharnstoffe bildet eine Methode zur Constitutionsbestimmung gemischter Diazoamidoverbindungen; durch dieselbe wurde die Constitution der oben angeführten, von Benzylamin derivirenden Verbindungen nachgewiesen. Ferner wurde das Diazoamidobenzoltoluol auf diese Weise als Diazobenzol-p-Toluidin erkannt.